

TI **Curable polysiloxane compositions**

IN Dauth, Jochen; Conti, Andy; Herzig, Christian; Deubzer, Bernward;
Schnitzer, Klaus

PA Wacker-Chemie G.m.b.H., Germany

SO Ger. Offen., 12 pp.

CODEN: GWXXBX

DT Patent

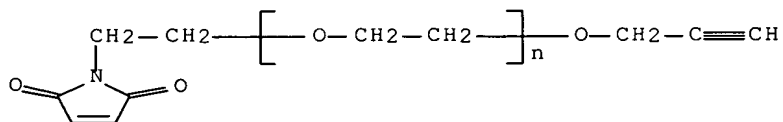
LA German

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	---	-----	-----	-----
PI	DE 19652544	A1	19980618	DE 1996-19652544	19961217
	WO 9827163	A1	19980625	WO 1997-EP6921	19971211
	W: JP, KR, US				
	RW: AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,				
NL, PT, SE	EP 946648	A1	19991006	EP 1997-954381	19971211
	EP 946648	B1	20000705		
	R: DE, FR, GB, IT, NL				
	TW 378229	B	20000101	TW 1997-86118820	19971212
PRAI	DE 1996-19652544	A	19961217		
	WO 1997-EP6921	W	19971211		

AB Curable polysiloxanes bearing maleimide groups of specified structure are prepd. Stirring 30 g (17.1 mmol SiH) Me hydrogen siloxane (viscosity 395 mm²/s), 20 ppm Pt (as H₂PtCl₆), 17.1 mmol N-allylmaleimide, and 15 mg p-MeOC₆H₄OH in BuOAc at 130.degree. for 4 h gave 90.9% polysiloxane with viscosity 2835 mm²/s. Exposing a mixt. of this product with 1 equiv. dodecyl vinyl ether as a 2-3 .mu.m film to UV light (120 W/cm) at 5 m/min gave a fully-cured compn.

CN Poly(oxy-1,2-ethanediyl), .alpha.-[2-(2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl)ethyl]-.omega.-(2-propynyloxy)- (9CI) (CA INDEX NAME)





⑬ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 52 544 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 196 52 544.6
㉔ Anmeldetag: 17. 12. 96
㉕ Offenlegungstag: 18. 6. 98

⑤ Int. Cl.⁶:
C 07 F 7/10
C 07 F 7/12
C 07 F 7/18
C 08 L 83/04
C 08 L 35/08
C 08 J 3/24
C 08 J 3/28
C 08 F 222/40
C 08 G 77/26

DE 196 52 544 A 1

⑦ Anmelder:
Wacker-Chemie GmbH, 81737 München, DE

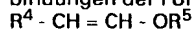
⑦ Erfinder:
Dauth, Jochen, Dipl.-Chem. Dr., 84489 Burghausen, DE; Conti, Andy, Dipl.-Chem. Dr., Adrian, Mich., US; Herzig, Christian, Dipl.-Chem. Dr., 83329 Waging, DE; Deubzer, Bernward, Dipl.-Chem. Dr., 84489 Burghausen, DE; Schnitzer, Klaus, 84387 Julbach, DE

⑤4 **Härtbare Organosiloxanmassen**

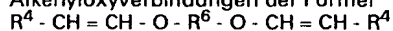
⑤7 Vernetzbare Organosiloxanmassen enthaltend
A) Organosiliciumverbindungen mit mindestens einer Maleinimidgruppe der Formel



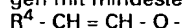
B) Alkenyloxyverbindung ausgewählt aus Alkenyloxyverbindungen der Formel



Alkenyloxyverbindungen der Formel



oligomeren oder polymeren Organosiliciumverbindungen mit mindestens einer Alkenyloxygruppe der Formel



sowie deren Gemische, wobei R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

C) gegebenenfalls Radikale bildende Initiatoren und

D) gegebenenfalls Inhibitoren.

DE 196 52 544 A 1

Die Erfindung betrifft Maleinimidgruppen enthaltende Organosiliciumverbindungen, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie Maleinimidgruppen enthaltende Organosiloxanmassen insbesondere zur Herstellung abhäsiver Beschichtungen.

Maleingruppen enthaltende Organosiliciumverbindungen und deren Verwendung in vernetzbaren Zusammensetzungen sind seit langem bekannt. In US 3,558,741 (General Electric Co., ausgegeben am 26. Januar 1997) sind thermisch polymerisierbare Zusammensetzungen mit Imido-substituierten Organopolysiloxanen und weiteren ungesättigten Monomeren und Polymeren offenbart, die zur Herstellung sogenannter Polymer-Blends geeignet sind. Maleingruppen enthaltende Organosiliciumverbindungen, Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung sind in DE-B 25 57 940 (Shin-Etsu Chemical Co., offengelegt am 1. July 1976) bzw. der entsprechenden US 4,075,167 beschrieben. Lichtvernetzbare, Maleingruppen enthaltende Organosiliciumverbindungen werden in DE-A 32 35 663 (Ciba-Geigy AG, offengelegt am 21.04.83) bzw. der entsprechenden GB-A 2109390 beschrieben. Aus US 4,829,138 (Phone-Poulenc Chimie, ausgegeben am 9. Mai 1989) sind diorganopolysiloxylierte N,N'-bis-maleinimide bekannt, die mit weiteren Maleinimid-Comonomeren und Radikalinitiatoren zu temperaturstabilen Polymeren ausgehärtet werden können. Die radikalische Vernetzung von Bismaleinimidorganopolysiloxanen mit z. B. Silicon-(meth)acrylaten ist in EP-B 283 204 (Loctite Corp., offengelegt am 21.09.88) beschrieben. Das generelle Verfahren der initiatorfreien Photopolymerisation von elektronenreichen und -armen Verbindungen über Charge-Transfer-Komplexe ist aus der EP-A 618 237 (Fusion Systems Corp., offengelegt am 5.10.94) bekannt.

Gegenstand der Erfindung sind vernetzbare Organosiloxanmassen enthaltend

A) Organosiliciumverbindungen mit mindestens einer Maleinimidgruppe der Formel

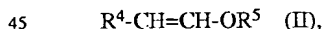


wobei

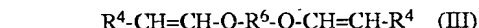
R² einen zweiwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest darstellt, der ein oder mehrere Ether-sauerstoffatome enthalten kann, und

R³ gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom oder einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet,

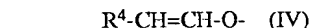
B) Alkenyloxyverbindung ausgewählt aus Alkenyloxyverbindungen der Formel



Alkenyloxyverbindungen der Formel



oligomeren oder polymeren Organosiliciumverbindungen mit mindestens einer Alkenyloxygruppe der Formel



sowie deren Gemische, wobei

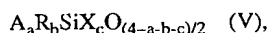
R⁴ gleich oder verschieden sein kann und ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest bedeutet, R⁵ einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, der mit einem oder mehreren Sauerstoffatomen unterbrochen sein kann, bedeutet und R⁶ eine für R² angegebene Bedeutung hat,

C) gegebenenfalls Radikale bildende Initiatoren und

D) gegebenenfalls Inhibitoren.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Organosiliciumverbindungen (A) kann es sich um beliebige, bisher bekannte Maleinimidgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen, die z. B. monomer, oligomer oder polymer, linear, verzweigt oder cyclisch sein können, handeln.

Vorzugsweise handelt es sich bei den Organosiliciumverbindungen (A) um solche aus Einheiten der Formel



wobei

R gleich oder verschieden ist, einen einwertigen, gegebenenfalls halogenierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet, X gleich oder verschieden ist und ein Halogenatom oder ein Rest $-OR^1$ ist, wobei R^1 einen Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest, der durch ein oder mehrere Ethersauerstoffatome substituiert sein kann, bedeutet,

A einen Rest der Formel (I) darstellt,

a 0 oder 1 ist,

b 0, 1, 2 oder 3 ist und

c 0, 1, 2 oder 3 ist,

mit der Maßgabe, daß die Summe $a+b+c \leq 4$ ist und mindestens ein Rest A je Molekül enthalten ist.

Vorzugsweise ist bei den erfindungsgemäß eingesetzten Organosiliciumverbindungen (A) die Gruppierung der Formel (I) über eine SiC-Verknüpfung an das Siliciumatom geknüpft.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Organosiliciumverbindungen (A) aus Einheiten der Formel (V) hat a bevorzugt einen durchschnittlichen Wert von 0,001 bis 1,0, b bevorzugt einen durchschnittlichen Wert von 0 bis 3,0 und c bevorzugt einen durchschnittlichen Wert von 0,0 bis 3,0 und die Summe $a+b+c$ bevorzugt einen durchschnittlichen Wert von 0,1 bis 4,0.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Organosiliciumverbindungen (A) besitzen ein durchschnittliches Molekulargewicht (M_n) von vorzugsweise 200 bis 1 000 000 g/mol, besonders bevorzugt 1000 bis 50 000 g/mol.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Organosiliciumverbindungen (A) besitzen eine Viskosität von vorzugsweise 10 bis 1 000 000 mm²/s bei 25°C, bevorzugt 20 bis 100 000 mm²/s bei 25°C.

Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl, tert.Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest; Heptylreste, wie der n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest; Nonylreste, wie der n-Nonylrest; Decylreste, wie der n-Decylrest; Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Cycloalkylreste, wie der Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste; Alkenylreste, wie der Allyl-, Methallyl- und Hexenylrest; Alkynylreste, wie der Propargylrest; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl- und Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste; Xyllylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste wie der Benzylrest, der α - und β -Phenylethylrest.

Beispiele für halogenierte Reste R sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2'-Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest und Halogenarylreste, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest.

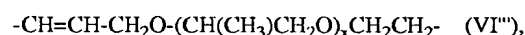
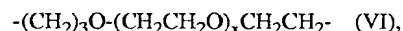
Bevorzugt handelt es sich bei Rest R um den Methyl- und Phenylrest, wobei der Methylrest besonders bevorzugt ist. Beispiele für Alkylreste R^1 sind die für Rest R dafür angegebenen Beispiele sowie der Methoxyethyl- und Ethoxyethylrest.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R^1 um den Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl- und Methoxyethylrest, wobei Methyl- und Ethylrest bevorzugt sind.

Bei Rest X gleich Halogenatom handelt es sich bevorzugt um das Chloratom.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest X um einen Methoxy- und Ethoxyrest.

Beispiele für Reste R^2 sind Alkylenreste, wie $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ und $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, Alkenylenreste, wie $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$, aromatische Reste, wie $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ und $-(\text{CH}_2)_3-\text{C}_6\text{H}_4-$, sowie solche der Formeln



wobei x jeweils 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 15 ist, wie $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

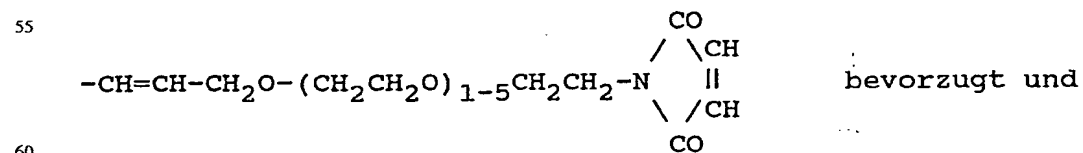
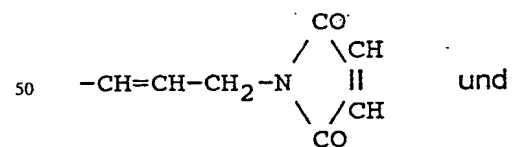
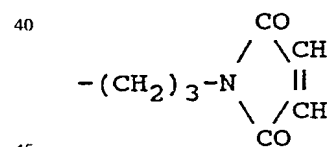
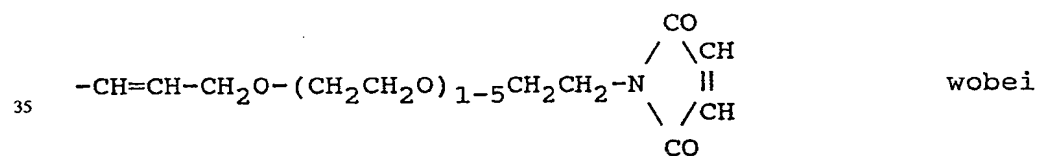
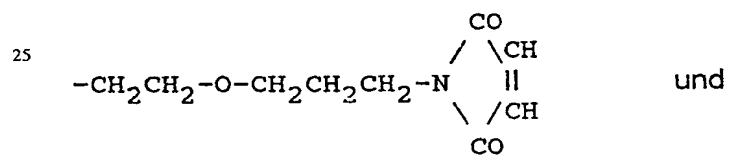
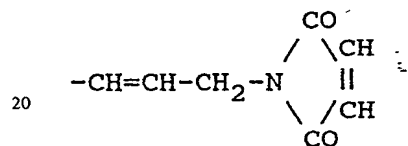
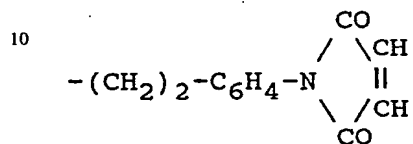
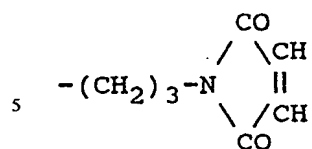
Bevorzugt handelt es sich bei Rest R^2 um zweiwertige gegebenenfalls mit Halogenatomen substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 35 Kohlenstoffatomen, die durch ein oder mehrere Ethersauerstoffatome unterbrochen sein können.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei Rest R^2 um Alkylenreste und Alkenylenreste mit jeweils 1 bis 35 Kohlenstoffatomen, die durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein können, insbesondere um die Reste $-(\text{CH}_2)_3-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ und $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{CH}_2\text{CH}_2-$ mit x gleich der obengenannten Bedeutung.

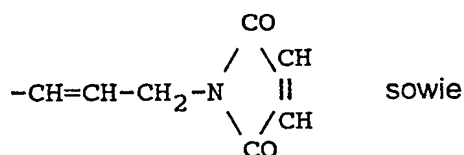
Beispiele für Reste R^3 sind Wasserstoffatom und die für R angegebenen Beispiele.

Bevorzugt ist der Rest R^3 ein Wasserstoffatom, der Methyl- oder der Phenylrest, wobei Wasserstoffatom besonders bevorzugt ist.

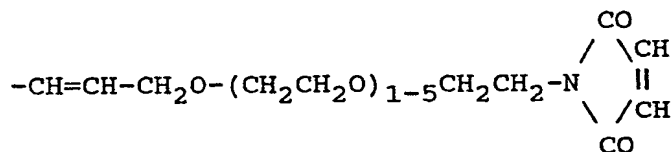
Beispiele für Reste A sind



bevorzugt und



5



10

15

besonders bevorzugt sind.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Maleinimidgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen (A) um solche der Formel



20

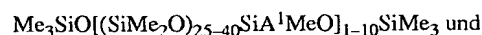
wobei A und R die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

g gleich oder verschieden sein kann und 0 oder 1 ist,

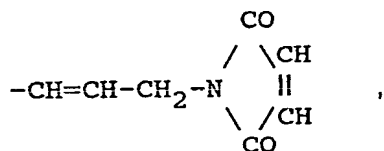
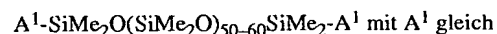
n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1500 ist und

m 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist, mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest A je Molekül enthalten ist und n Einheiten (SiR_2O) und m Einheiten (SiRAO) beliebig im Molekül verteilt sein können. 25

Beispiele für die erfindungsgemäß eingesetzten Maleinimidgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen (A) sind

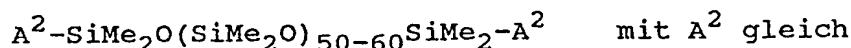
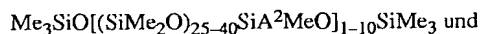


30

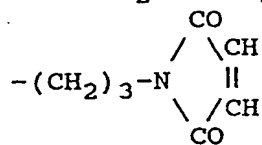


35

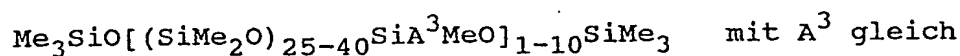
40



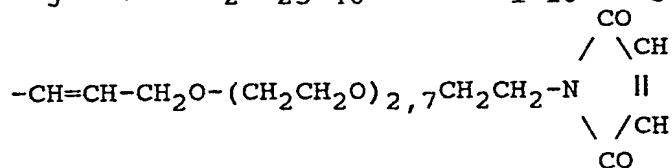
45



50



55



wobei

60

Me gleich Methylrest bedeutet.

Die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen (A) sind vorzugsweise vollständig mischbar mit der Komponente (B).

Sofern es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Maleinimidgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen (A) um bereits bekannte Verbindungen handelt, können diese nach in der Chemie gängigen Methoden hergestellt werden. 65

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Organosiliciumverbindungen mit mindestens einer Maleinimidgruppe der

Formel



15 wobei

R^2 einen zweiwertigen, gegebenenfalls substituierten Alkenylenrest darstellt, der ein oder mehrere Ethersauerstoffatome enthalten kann, oder einen Rest der Formeln (VI) oder (VI') bedeutet und

R^3 die oben angegebene Bedeutung hat.

20 Vorzugsweise handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen um solche aus Einheiten der Formel (V) mit A gleich einem Rest der Formel (I').

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen durch Umsetzung von Si-gebundenem Wasserstoff aufweisenden Organosiliciumverbindungen mit endständig aliphatisch ungesättigten Maleinimiden der Formel



wobei R^3 die oben genannte Bedeutung hat und R^7 einen Rest der Formel $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$, $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{CH}_2\text{CH}_2-$,

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x-\text{CH}_2\text{CH}_2-$,

40 $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x-\text{CH}_2\text{CH}_2-$,

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{10})-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x-\text{CH}_2\text{CH}_2-$,

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x-\text{CH}_2\text{CH}_2-$,

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x-\text{CH}_2\text{CH}_2-$,

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ und

45 $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2)-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x-\text{CH}_2\text{CH}_2-$,

wobei x 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 15 bedeutet, unter Übergangsmetallkatalyse in Substanz oder Lösung hergestellt.

Die Bedingungen, unter der die Umsetzung der erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen durchgeführt wird, bzw. Art und Menge der eingesetzten Übergangskatalysatoren sind in der Siliciumchemie bekannt und können die gleichen sein wie auch bisher bei Hydrosilylierungsreaktionen. Beispielsweise sei hierzu auf EP-B 508 491, Seite 6, Zeilen 50 20 bis 47 verwiesen.

Die erfindungsgemäß eingesetzten, endständig aliphatisch ungesättigten Maleinimide der Formel (VIII) können nach in der organischen Chemie gängigen Methoden hergestellt werden, wie z. B. in DE-A 27 51 901, DE-A 40 40 995, EP-B 257 831, GB-B 20 18 253 beschrieben.

55 Bevorzugt handelt es sich bei Rest R^4 um ein Wasserstoffatom.

Beispiele für Reste R^5 sind Wasserstoffatom und die für Rest R angegebenen Beispiele.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R um den Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, Dodecyl-, Octadecyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxybutyl-, Butyloxyethyl-, Hydroxyhexyl-, Aminopropyl-, 2-Diethylaminoethyl-, Cyclohexyl-, t-Amyl-, 2-Ethylhexyl- und Reste der Formeln $\text{CH}_3-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-$, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{CH}_2-$ und $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, wobei 60 der Dodecyl-, Octadecyl-, 2-Ethylhexyl- und der Butyloxyethylrest besonders bevorzugt sind.

Beispiele für Rest R^6 sind die für R^2 angegebenen Beispiele. Bevorzugt handelt es sich bei Rest R^6 um $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-(\text{CH}_2)_6-$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{1-15}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2-$ und $-((\text{CH}_2)_4\text{O})_{1-15}(\text{CH}_2)_4-$, wobei $-(\text{CH}_2)_6-$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{1-15}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2-$ und $-((\text{CH}_2)_4\text{O})_{1-15}(\text{CH}_2)_4-$ besonders bevorzugt sind.

65 Beispiele für Alkenyloxyverbindungen der Formel (II) sind t-Butylvinylether, n-Butylvinylether, Cyclohexylvinylether, Dodecylvinylether, Amylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether, Ethylenglykolbutylvinylether, Triethylenglykolmethylvinylether, Hexandiolmonovinylether, Cyclohexandimethanolmonovinylether und Octadecylvinylether, wobei Cyclohexylvinylether, Dodecylvinylether, Octadecylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether und Ethylenglykolbutylvinylether bevorzugt und Dodecylvinylether, Octadecylvinylether sowie 2-Ethylhexylvinylether besonders bevorzugt sind.

Beispiele für Alkenyloxyverbindungen der Formel (III) sind Diethylenglykoldivinylether, Triethylenglykoldivinylether, Cyclohexandimethanoldivinylether, [oligo- oder poly-THF-Divinylether], [oligo- oder polyethylenglykol-Divinylether], Butandioldivinylether, Hexandioldivinylether und Tetraethylenglykoldivinylether, wobei Triethylenglykoldivinylether, Hexandioldivinylether und [oligo- oder poly-THF-Divinylether] bevorzugt und Triethylenglykoldivinylether sowie Hexandioldivinylether besonders bevorzugt sind.

Bei den oligomeren oder polymeren Organosiliciumverbindungen mit mindestens einer Alkenyloxygruppe der Formel (IV), die erfindungsgemäß als Komponente (B) eingesetzt werden können, kann es sich um beliebige, bisher bekannte Organosiliciumverbindungen, wie z. B. lineare, verzweigte und cyclische, handeln.

Bevorzugt handelt es sich bei den Organosiliciumverbindungen, die erfindungsgemäß als Komponente (B) eingesetzt werden können, um vinyloxyfunktionelle Organopolysiloxane, Siloxancopolymere mit Vinyloxygruppen oder 1-Prope-
noxygruppen, wobei Siloxancopolymere mit Vinyloxygruppen nicht zuletzt aus Gründen der technischen Herstellbarkeit
besonders bevorzugt sind.

Beispiele für Organosiliciumverbindungen mit mindestens einer Alkenyloxygruppe der Formel (IV), die erfindungs-
gemäß als Komponente (B) eingesetzt werden können, sind solche wie in EP-B 105 341, Seite 2, Zeilen 38 bis 51, EP-B
439 777, Seite 2, Zeile 29 bis Seite 5 Zeile 24, US 5,145,915, Spalte 2, Zeile 26 bis Spalte 3, Zeile 17, WO 93/22 368 und
WO 93/22 369 beschrieben.

Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente (B) um Organosiliciumverbindungen mit mindestens einer Alken-
yloxygruppe der Formel (IV).

Die erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen (B) sind handelsübliche Produkte bzw. können nach in der Chemie
gängigen Methoden hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Massen können die Organosiliciumverbindungen (A) sowie die Verbindungen (B) in einem
im weiten Bereich schwankenden Verhältnis enthalten, wobei sich dieses im wesentlichen an der Stöchiometrie dieser
Verbindungen orientiert. So liegt das zahlenmäßige Verhältnis der Maleinimidgruppen gemäß Formel (I) in der Organo-
siliciumverbindung (A) zu den R^4 CH-CH-O-Resten in Verbindung (B) im Bereich von vorzugsweise 0,2 bis 5,0, beson-
ders bevorzugt von 0,7 bis 1,8, insbesondere von 0,9 bis 1,1.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können nun unter dem Einfluß energiereicher Strahlung vernetzt wer-
den. Viele Strahlungsarten sind hierbei geeignet, wie etwa Elektronenstrahlen, γ -Strahlen, Röntgenstrahlen, UV-Licht,
wie z. B. solches mit Wellenlängen im Bereich von von 200 bis 400 nm, und sichtbares Licht, wie z. B. solches mit einer
Wellenlänge von 400 bis 600 nm, also sogenanntes "Halogenlicht". Ultraviolettlicht kann z. B. in Xenon-, Quecksilber-
nieder-, Quecksilbermittel- oder Quecksilberhochdrucklampen und Excimerlampen erzeugt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Vernetzung der erfindungsgemäßen Malein-
imidsiloxanmassen durch Bestrahlung mit energiereicher Strahlung.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft Formkörper hergestellt durch Vernetzung der erfindungs-
gemäßen Zusammensetzungen.

Vorzugsweise handelt es sich bei der energiereichen Strahlung, durch welche die erfindungsgemäßen Massen vernetzt
werden, um UV-Licht im Bereich von 200–400 nm, um monochromatisches Licht von Excimerlampen und um Elektro-
nenstrahlen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch ohne Zufuhr von energiereicher Strahlung rein thermisch
vernetzen, weshalb sie im allgemeinen auch nur begrenzte Haltbarkeit unter Ausschluß von energiereicher Strahlung ha-
ben. Diese sogenannte Topfzeit beträgt aber ein Vielfaches der Vernetzungszeit unter Einfluß von energiereicher Strah-
lung, weshalb eine rein thermische Härtung zwar möglich, aber nicht bevorzugt ist.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können nun zusätzlich zu Maleinimidgruppen aufweisender Organo-
siliciumverbindung (A) und Alkenyloxygruppen aufweisender Verbindung (B) Radikale bildende Initiatoren (C) enthal-
ten, was jedoch nicht bevorzugt ist. Beispielsweise kann mit einem Zusatz von Radikalinitiatoren, die eingestrahlte Ener-
gie absorbieren und daraufhin in Radikale zerfallen, eine Erhöhung der Vernetzungsgeschwindigkeit erzielt werden.

Bei den gegebenenfalls eingesetzten Initiatoren (C) kann es sich um alle bisher bekannten Initiatoren handeln.

Beispiel für gegebenenfalls eingesetzte Initiatoren (C) sind Benzoinether, wie Benzoin-n-butylether, Benzilketale, wie
Benzildimethylketal, α, α -Dialkoxyacetophenone, wie α, α -Diethoxyacetophenon, α -Hydroxyalkylphenone, wie 1-Hy-
droxycyclohexylphenylketon und 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on, α -Aminoalkylphenone, wie 2-Methyl-1-
[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on, Acylphosphinoxide, wie 2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenylphosphin-
oxid, und Bisacylphosphinoxide, wie Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-isooctylphosphinoxid.

Als gegebenenfalls eingesetzter Initiator (C) sind Ketone, wie Benzophenon, 1-Chlor-4-propoxythioxanthon, Isopro-
pylthioxanthon und Thioxanthon, ebenfalls wirksam, besser jedoch in Kombination mit Aminoinitiatoren, wie Trietha-
nolamin oder 2-n-Butoxyethyl-4-(dimethylamino)benzonat.

Falls Initiatoren (C) eingesetzt werden, handelt es sich um Mengen von vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, besonders be-
vorzugt 1 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht von Komponenten (A) und (B).

Falls Initiatoren (C) zur Herstellung der erfindungsgemäßen Massen eingesetzt werden, ist es schon aus Gründen der
besseren Handhabung bevorzugt, das Gemisch aus den Komponenten (A)+(B)+(C) mit geringen Mengen einer inhibie-
renden Komponente (D) zu versetzen, um beispielsweise vorzeitige Vernetzung einer verwendungsfähigen Formulie-
rung während deren Lagerung zu verhindern. Aufgabe dieser Stoffe ist es im allgemeinen, entstehende Radikale unwirk-
sam zu machen und damit den Beginn einer radikalischen Polymerisation zu verzögern oder zu verhindern. Werden dann
durch Bestrahlung oder erhebliche Erwärmung große Mengen an Radikalen freigesetzt, führt dies zu einem raschen Ver-
brauch der Inhibitormoleküle (D), und eine Aushärtung der erfindungsgemäßen Masse setzt sehr plötzlich ein.

Bei den gegebenenfalls eingesetzten Inhibitoren (D) kann es sich um alle Inhibitoren handeln, die auch bisher in radi-
kalisch vernetzbaren Massen eingesetzt wurden.

Beispiele für gegebenenfalls eingesetzte Inhibitoren (D) sind Hydrochinon, 4-Methoxyphenol, 2,6-Ditert.butyl-4-me-
thylphenol oder Phenothiazin.

Falls Inhibitoren (D) zur Herstellung der erfindungsgemäßen Massen verwendet werden, handelt es sich um Mengen

von vorzugsweise 10 bis 10 000 ppm (parts per million), besonders bevorzugt 50 bis 400 ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

Die erfindungsgemäße Strahlungsvernetzung erfolgt bei einer Temperatur von vorzugsweise 0 bis 100°C, besonders bevorzugt 20 bis 60°C, und dem Druck der umgebenden Atmosphäre, d. h. 900 bis 1100 hPa.

5 Des weiteren ist es möglich, jedoch nicht bevorzugt, die erfindungsgemäßen Maleinimidsiloxanmassen ausschließlich thermisch zu härten, wobei dann der Zusatz von Radikale bildenden Peroxiden oder Azoverbindungen (E) bevorzugt ist.

Beispiele für gegebenenfalls für die thermische Vernetzung eingesetzte Komponente (E) sind Lauroylperoxid, Benzoylperoxid, 2,4-Dichlorbenzoylperoxid und Azoisobutyronitril.

10 Falls zur Herstellung der erfindungsgemäßen Massen Radikale bildende Peroxide oder Azoverbindungen (E) eingesetzt werden, handelt es sich um Mengen von vorzugsweise 0,5 bis 5 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt 1 bis 3 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Komponenten (A) und (B).

Falls die erfindungsgemäßen Massen thermisch vernetzt werden, so erfolgt dies bei einer Temperatur von vorzugsweise 50 bis 200°C, besonders bevorzugt von 70 bis 150°C, und dem Druck der umgebenden Atmosphäre, d. h. 900 bis 1100 hPa. Die umgebende Atmosphäre kann dabei außer Luft auch Stickstoff, Xenon oder ein anderes Schutzgas sein.

15 Des weiteren können die erfindungsgemäßen Massen unabhängig von der Art der Vernetzung Zusatzstoffe (F), wie z. B. Füllstoffe, Pigmente und Haftvermittler, wie Silane oder Epoxidverbindungen, enthalten. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Massen über die Komponenten (A) bis (F) hinausgehend keine weiteren Stoffe. Art und Menge der Zusatzstoffe (F) richten sich in erster Linie nach den Anforderungen der jeweiligen Verwendung und sind in der Fachwelt bekannt.

20 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen haben eine Viskosität von vorzugsweise 200 bis 10 000 mm²/s, besonders bevorzugt von 300 bis 5000 mm²/s, jeweils bei 25°C.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Massen kann auf beliebige und bekannte Art und Weise erfolgen, wie z. B. durch einfaches Vermischen der einzelnen Komponenten.

Bei den einzelnen Komponenten der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann es sich jeweils um eine einzige 25 Art einer derartigen Komponente wie auch um ein Gemisch aus verschiedenen Arten dieser Komponenten handeln.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen aus Komponente (A) und (B) haben den Vorteil, daß sie ohne weitere Zusätze, wie Comonomere und Initiatoren, photopolymerisiert werden können, wobei es sich um eine radikalische Polymerisation handelt, die durch einen Charge-Transfer-Komplex initiiert wird.

Die erfindungsgemäßen Maleinimidsiloxanmassen haben den Vorteil, daß Komponente (A) mit der Komponente (B) 30 ausgezeichnet verträglich ist und daher klare, bei Lichtausschluß und Raumtemperatur lagerstabile Mischungen ohne Phasenseparation erhalten werden.

Des weiteren haben die erfindungsgemäßen Massen den Vorteil, daß sie auf einfache Weise und sehr leicht zu festen Überzügen oder Formkörpern vernetzen.

35 Ferner haben die erfindungsgemäßen Massen den Vorteil, daß sie bei der Polymerisation keine flüchtigen, toxischen, niedermolekularen Spaltprodukte eliminieren.

Die erfindungsgemäßen Massen können überall dort eingesetzt werden, wo auch bisher vernetzbare Zusammensetzungen auf der Basis von Maleinimidsiloxanmassen eingesetzt wurden. Beispielsweise eignen sich die erfindungsgemäßen Massen hervorragend zur Herstellung von Formkörpern, wie z. B. Überzügen. Beispiele für Oberflächen, auf welche die 40 erfindungsgemäßen Überzüge aufgebracht werden können, sind diejenigen von Papier, Holz, Kork, Kunststofffolien, z. B. Polyethylenfolien oder Polypropylenfolien, keramischen Gegenständen, Glas, einschließlich Glasfasern, Metallen, Pappen, einschließlich solcher aus Asbest, und von gewebtem und ungewebtem Tuch aus natürlichen oder synthetischen organischen Fasern.

Das Auftragen der erfindungsgemäßen Maleinimidsiloxanmassen auf die zu überziehenden Oberflächen kann in beliebiger, für die Herstellung von Überzügen aus flüssigen Stoffen geeigneter und vielfach bekannter Weise erfolgen, beispielsweise durch Tauchen, Streichen, Gießen, Sprühen, Aufwalzen, Drücken, z. B. mittels einer Offsetgravurüberzugs- 45 vorrichtung, Messer- oder Rakelbeschichtung. Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Massen zur Verwendung als abhäsiven Beschichtungsmassen.

In den nachstehend beschriebenen Beispielen beziehen sich alle Angaben von Teilen und Prozentsätzen, falls nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Sofern nicht anders angegeben, werden die nachstehenden Beispiele bei einem Druck 50 der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1000 hPa, und bei Raumtemperatur, also bei etwa 20°C, bzw. bei einer Temperatur, die sich beim Zusammengeben der Reaktanden bei Raumtemperatur ohne zusätzliche Heizung oder Kühlung einstellt, durchgeführt. Im folgenden beziehen sich alle Viskositätsangaben auf eine Temperatur von 25°C.

Beispiel 1

55

I) Synthese von N-Allylmaleinimid

25,7 g (0,45 mol) N-Allylamin werden in 209,3 g Aceton unter Rühren vorgelegt. Dazu tropft man innerhalb von 30 Minuten eine Lösung von 44,2 g (0,45 mol) Maleinsäureanhydrid in 140 g Aceton und rührt anschließend weitere 60 drei Stunden. Nach der Filtration erhält man 57,4 g (82,2% d. Th.) eines hellgelben Feststoffes, der nach der Trocknung in 114,8 g Paraffinöl dispergiert wird. Anschließend wird die Dispersion mit 36,3 g (0,37 mol) konzentrierter Schwefelsäure versetzt und zwei Stunden gerührt. Im Hochvakuum (0,1 mbar) wird dann über drei Stunden langsam auf 146°C temperiert, wobei das Produkt bei einer Siedetemperatur von 68°C destilliert. Man erhält 30,3 g (60% d. Th.) N-Allyl- maleinimid.

65

II) Herstellung von Maleinimidsiloxan VS I

2,35 g (17,1 mmol) des oben unter I) erhaltenen N-Allylmaleinimid, 15 mg (460 ppm bezogen auf Reaktanteneinsatz)

Hydrochinonmonomethylether, 12 g Butylacetat, 115 mg (20 ppm elementares Platin bezogen auf Reaktanteneinsatz) einer Lösung von Hexachloroplatinsäure in Ethylenglykol mit einem Platingehalt von 0,6% und 30 g (17,1 mmol SiH) eines Polysiloxanes mit Trimethylsiloxy-, Dimethylsiloxy- und Hydrogenmethylsiloxyeinheiten der Viskosität 395 mm²/s werden 4 Stunden bei 130°C gerührt. Nach der Filtration wird das Reaktionsprodukt im Hochvakuum bei 110°C bis zur Gewichtskonstanz eingeengt. Man erhält 29,4 g (90,9% d. Th.) eines orange gefärbten Siliconöles der Viskosität 2835 mm²/s. 5

5,0 g (2,64 mmol, C=C-Doppelbindung) VS I, dessen Herstellung oben beschrieben ist, werden mit 0,56 g (2,64 mmol C=C-Doppelbindung) Dodecylvinylether gemischt. Die klare, gelb gefärbte Formulierung wird dann mit einem Glasstab in einer Schichtstärke von ca. 2–3 µm auf ein PE-beschichtetes Papier(käuflich erhältlich bei der Fa. PWA Raubling) aufgetragen. Die Härtung erfolgt bei einer Bahngeschwindigkeit von 5 m/min unter einer Mitteldruckquecksilberlampe der Fa. Fusion (120 W/cm) in einer Inertisierungskammer unter Stickstoff bei einer Sauerstoffkonzentration von 45 ppm. Man erhält eine vollständig vernetzte Siliconbeschichtung. 10

Beispiel 2

III) Herstellung von Maleinimidsiloxan VS II

Die in Beispiel 1 unter II) beschriebene Herstellungsweise wird wiederholt mit der Abänderung, daß anstelle von 30 g eines Polysiloxanes mit Trimethylsiloxy-, Dimethylsiloxy- und Hydrogenmethylsiloxyeinheiten, 25,8 g eines α,ω -Dihydrogenpolydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 67 mm²/s eingesetzt wird. Man erhält 26,1 g (92,7% d. Th.) eines stark gelb gefärbten Siliconöles der Viskosität 1540 mm²/s. 20

5,82 g (2,64 mmol C=C-Doppelbindung) VS II werden mit 0,9 g (2,64 mmol C=C-Doppelbindung) eines kurzkettigen Polysiloxanes mit Trimethylsiloxy- und 11-Vinyloxy-3,6,9-trioxaundecenylmethylsiloxyeinheiten (OCH₃SiCH₂CH₂O(CH₂CH₂O)₂CH₂CH₂OCH=CH₂) der Viskosität 30 mm²/s gemischt. Die klare, gelbe Mischung wird dann nach der in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise auf eine Polypropylenfolie (käuflich erhältlich bei der Fa. UCB) aufgetragen unter den genannten Bedingungen vernetzen gelassen. Man erhält eine vollständige vernetzte Siliconbeschichtung. 25

Beispiel 3

Die in Beispiel 1 beschriebene Verfahrensweise wird wiederholt mit der Abänderung, daß in die Formulierung zusätzlich 0,11 g (2 Gew.-% bezogen auf Reaktanteneinsatz) Hydroxyalkylphenon-Initiator (käuflich erhältlich unter der Marke Darocur® 1173 bei der Fa. Merck) zugemischt werden und die Strahlungshärtung unter Luftatmosphäre durchgeführt wird. Man erhält eine vollständig vernetzte Siliconbeschichtung. 30

Beispiel 4

IV) Synthese von N-Propargylmaleinimid

38,3 g (0,7 mol) Propargylamin werden in 525 g Aceton unter Rühren vorgelegt. Dazu tropft man innerhalb von 30 Minuten eine Lösung von 69,0 g (0,7 mol) Maleinsäureanhydrid in 280 g Aceton und rührt anschließend weitere drei Stunden. Nach der Filtration erhält man 45,5 g (42,4% d. Th.) eines orangenen Feststoffes, der nach der Trocknung in 91,8 g Paraffinöl dispergiert wird. Anschließend wird die Dispersion mit 29,4 g (0,3 mol) konzentrierter Schwefelsäure versetzt und zwei Stunden gerührt. Im Hochvakuum (0,1 mbar) wird dann über 2 Stunden langsam auf 140°C temperiert, wobei das Produkt bei einer Siedetemperatur von 65°C destilliert. Man erhält 28,7 g (26,7% d. Th.) N-Propargylmaleinimid. 35

V) Herstellung von Maleinimidsiloxan VS III

2,35 g (17,4 mmol) N-Propargylmaleinimid, dessen Herstellung oben unter IV) beschrieben ist, 15 mg (460 ppm bezogen auf Reaktanteneinsatz) Hydrochinonmonomethylether, 12 g n-Butylacetat, 115 mg (20 ppm elementares Platin bezogen auf Reaktanteneinsatz) einer Lösung von Hexachloroplatinsäure im Ethylenglykol mit einem Platingehalt von 0,6% und 30,7 g (17,4 mmol SiH) eines Polysiloxanes mit Trimethylsiloxy-, Dimethylsiloxy- und Hydrogenmethylsiloxyeinheiten der Viskosität 395 mm²/s werden bei 130°C 3 Stunden gerührt. Nach der Filtration wird das Reaktionsprodukt im Hochvakuum bei 110°C bis zur Gewichtskonstanz eingeengt. Man erhält 28,9 g (87,4% d. Th.) eines gelben Siliconöles der Viskosität 2770 mm²/s (VS III). 50

Beispiel 5

VI) Herstellung von Maleinimidsiloxan VS IV

Die in Beispiel 4 unter V) beschriebene Verfahrensweise wird wiederholt mit der Abänderung, daß anstelle von 30,7 g eines Polysiloxanes mit Trimethylsiloxy-, Dimethylsiloxy- und Hydrogenmethylsiloxyeinheiten, 35,7 g eines α,ω -Dihydrogenpolydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 67 mm²/s eingesetzt wird. Man erhält 32,8 g (86,2% d. Th.) eines gelben, klaren Siliconöles der Viskosität 1380 mm²/s. 60

Beispiel 6

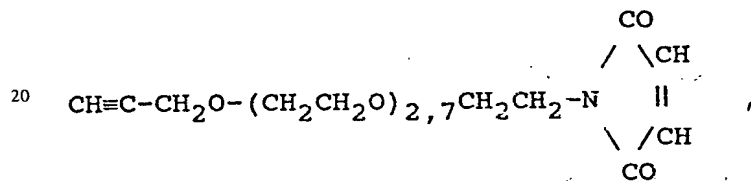
5,0 g (2,69 mmol, C=C-Doppelbindung) VS III, dessen Herstellung in Beispiel 4 unter V) beschrieben ist, werden mit 0,55 g (2,69 mmol C=C-Doppelbindung) Dodecylvinylether gemischt. Mit der klaren, gelb gefärbten Formulierung wird dann wie in Beispiel 1 beschrieben verfahren. Man erhält eine vollständig vernetzte Siliconbeschichtung.

Beispiel 7

Die in Beispiel 2 beschriebene Verfahrensweise wird wiederholt mit der Abänderung, daß anstelle von 5,82 g VS II 5,82 g (2,64 mmol, C=C-Doppelbindung) VS IV eingesetzt wird. Man erhält eine vollständig vernetzte Siliconbeschichtung.

Beispiel 8

5,19 g (17,4 mmol) Verbindung der Formel



7,2 mg Hydrochinonmonomethylether, 20 g Ethylenglykoldiethylether, 120 mg (20 ppm elementares Platin, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktanden) einer Lösung von Hexachloroplatinsäure in Ethylenglykol mit einem Platingehalt von 0,6 Gew.-% und 30,7 g (17,4 mmol SiH) eines Polysiloxanes mit Trimethylsiloxy-, Dimethylsiloxy- und Hydrogenmethylsiloxyeinheiten mit einer Viskosität von 395 mm²/s werden bei 110°C vier Stunden gerührt. Nach der Filtration wird das Reaktionsprodukt im Hochvakuum bei 100°C bis zur Gewichtskonstanz eingeengt. Man erhält 33,1 g eines gelben Siliconöles der Viskosität 3250 mm²/s.

5,46 g des so erhaltenen Siliconöles werden mit 0,56 g (2,64 mmol C=C-Doppelbindung) Dodecylvinylether gemischt. Die klare, gelb gefärbte Formulierung wird dann mit einem Glasstab in einer Schichtstärke von ca. 2–3 µm auf ein Polyethylen-beschichtetes Papier (käuflich erhältlich bei der Firma PWA Raubling) aufgetragen. Die Härtung erfolgt bei einer Bahngeschwindigkeit von 10 m/min unter einer Mitteldruckquecksilberlampe der Fa. Fusion (120 W/cm) bei einer Sauerstoffkonzentration von 45 ppm unter Stickstoffatmosphäre. Man erhält eine vollständig vernetzte Siliconbeschichtung.

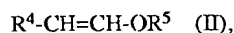
Patentansprüche

1. Vernetzbare Organosiloxanmassen enthaltend
A) Organosiliciumverbindungen mit mindestens einer Maleinimidgruppe der Formel

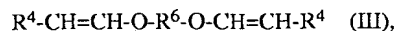


wobei
R² einen zweiwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest darstellt, der ein oder mehrere Ethersauerstoffatome enthalten kann, und
R³ gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom oder einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet,

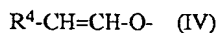
- B) Alkenyloxyverbindung ausgewählt aus Alkenyloxyverbindungen der Formel



Alkenyloxyverbindungen der Formel



oligomeren oder polymeren Organosiliciumverbindungen mit mindestens einer Alkenyloxygruppe der Formel



sowie deren Gemische, wobei

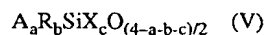
R^4 gleich oder verschieden sein kann und ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest bedeutet, R^5 einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, der durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, bedeutet und R^6 eine für R^2 angegebene Bedeutung hat,

C) gegebenenfalls Radikale bildende Initiatoren und

D) gegebenenfalls Inhibitoren.

2. Härtbare Organosiloxanmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Organosiliciumverbindungen

(A) um solche aus Einheiten der Formel



handelt, wobei

R gleich oder verschieden ist, einen einwertigen, gegebenenfalls halogenierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet, X gleich oder verschieden ist und ein Halogenatom oder ein Rest $-OR^1$ ist, wobei R^1 einen Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest, der durch ein oder mehrere Ethersauerstoffatome substituiert sein kann, bedeutet,

A einen Rest der Formel (I) darstellt,

a 0 oder 1 ist,

b 0, 1, 2 oder 3 ist und

c 0, 1, 2 oder 3 ist,

mit der Maßgabe, daß die Summe $a+b+c \leq 4$ ist und mindestens ein Rest A je Molekül enthalten ist.

3. Härtbare Organosiloxanmassen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Organosiliciumverbindungen (A) um solche aus Einheiten der Formel



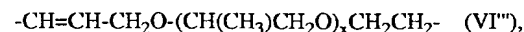
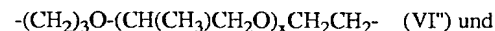
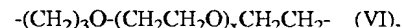
handelt, wobei A und R die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

g gleich oder verschieden sein kann und 0 oder 1 ist,

n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1500 ist und

m 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist, mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest A je Molekül enthalten ist und n Einheiten $(Si R_2 O)$ und m Einheiten $(Si R A O)$ beliebig im Molekül verteilt sein können.

4. Härtbare Organosiloxanmassen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei Rest R^2 um zweiwertige gegebenenfalls mit Halogenatomen substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 35 Kohlenstoffatomen handelt, die durch ein oder mehrere Ethersauerstoffatome unterbrochen sein können incl. solche der Formeln



wobei x jeweils 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 15 ist.

5. Oligomere oder polymere Organosiliciumverbindungen mit mindestens einer Maleinimidgruppe der Formel



wobei

R^2 einen zweiwertigen, gegebenenfalls substituierten Alkenylenrest darstellt, der ein oder mehrere Ethersauerstoffatome enthalten kann, oder einen Rest der Formeln (VI) oder (VI'') bedeutet und

R^3 die oben angegebene Bedeutung hat.

6. Oligomere oder polymere Organosiliciumverbindungen gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es

DE 196 52 544 A 1

sich um solche aus Einheiten der Formel (V) handelt mit A gleich einem Rest der Formel (I').

7. Härtbare Organosiloxanmassen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Alkenyloxygruppen aufweisenden Verbindungen (B) um Organosiliciumverbindungen mit mindestens einer Alkenyloxygruppe der Formel (IV) handelt.

5 8. Verfahren zur Vernetzung der Organosiloxanmassen gemäß Anspruch 1 durch Bestrahlung mit energiereicher Strahlung.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der energiereichen Strahlung um UV-Licht im Bereich von 200–400 nm, um monochromatisches Licht von Excimerlampen oder um Elektronenstrahlen handelt.

10 10. Formkörper hergestellt durch Vernetzung der Organosiloxanmassen gemäß Anspruch 1.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65